

(54) **TREATING METHOD FOR PHOSPHORUS SULFOCHLORIDE TO MAKE HARMLESS**

- (11) Kokai No. 54-104482 (43) 8.16.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-11828 (22) 2.3.1978
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOSHIJI NIBE(4)
 (52) JPC: 13(7)A31
 (51) Int. Cl.² B01J1/00, A62D3/00

PURPOSE: To carry out the title treatment in a very short time by decomposing PSCl_3 or a PSCl_3 -contg. mixt. with an aq. soln. of a caustic alkali of a specific concn. in the presence of a surfactant other than cationic one.

CONSTITUTION: PSCl_3 or a PSCl_3 -contg. mixt. is decomposed with a 5~30 wt% aq. soln. of a caustic alkali in the presence of 0.05~0.5 g/l of an anionic, nonionic or amphoteric surfactant to be made harmless without forming H_2S in a short time. The decomposed product is optionally air oxidized at 30~90°C in the presence of 50~300 ppm anthraquinone disulfonate as catalyst, whereby the resulting product is more perfectly made harmless and does not form H_2S even in contact with acidic substances.

(54) **HYDROGEN SULFIDE REMOVER AND PRODUCTION THEREOF**

- (11) Kokai No. 54-104484 (43) 8.16.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-11242 (22) 2.3.1978
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K. (72) NORIO YASUZAWA(5)
 (52) JPC: 13(7)B612;13(7)A11
 (51) Int. Cl.² B01D53/16, B01D53/34

PURPOSE: To cheaply produce a H_2S remover which can effectively remove H_2S contained in a gas generated in manufacture of blast furnace granulated slag, by adding a predetermined ratio of water to slag crushed to below 5 mm in diameter, followed by compression molding.

CONSTITUTION: Blast furnace slag and/or converter slag are crushed to below 5 mm. in diameter. 0.5~15, esp. 2~3% of water is added to the crushed slag and compression molded into balls, granules, columns, etc. of about 10 mm in diameter. By contacting the resulting H_2S remover to a H_2S -contg. gas at below 130°C, the H_2S can be decomposed and made harmless with the Ca component contained in the remover.

(54) **MICROCAPSULES AND PRODUCTION THEREOF**

- (11) Kokai No. 54-104487 (43) 8.16.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-11849 (22) 2.4.1978
 (71) PENTEL K.K. (72) MASAHIRO IWATA(1)
 (52) JPC: 13(7)D33
 (51) Int. Cl.² B01J13/02

PURPOSE: To obtain microcapsules with different breaking strengths over a wide range by covering an aq. liquid filler with envelopes made of high MW crystalline 1, 2-polybutadiene of syndiotactic structure (stereoregular structure).

CONSTITUTION: An aq. liquid filler is contacted to a sprayed soln. of the above high MW crystalline 1,2-polybutadiene in a solvent such as cyclohexane. The filler may be, e.g. particles obtd. by gelling EG with very finely divided anhydrous silica and freeze pulverizing the gel at low temp. The contacted particles are then irradiated with light of wavelengths below 370 nm from a low voltage mercury lamp, etc. for a predetermined time to obtain desired microcapsules. The MW of the polybutadiene is above 10000, and the degree of crystallinity 5~60, esp. 10~30%. Only by varying the radiation time of light of wavelengths below 370 nm, degree of deterioration of microcapsules is changed by hardening due to the radiation, and the breaking strength of a membrane produced can be controlled freely.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-104487

⑤Int. Cl.²
B 01 J 13/02

識別記号 ⑥日本分類
13(7) D 33

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)8月16日
6639-4G

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭マイクロカプセルとその製造方法

①特 願 昭53-11849

②出 願 昭53(1978)2月4日

⑦発 明 者 岩田正弘
草加市吉町4丁目1番8号 べ
んてる株式会社草加工場内

⑫発 明 者 高裕一

草加市吉町4丁目1番8号 べ
んてる株式会社草加工場内

⑪出 願 人 べんてる株式会社
東京都中央区日本橋小網町7番
2号

⑬代 理 人 弁理士 尾股行雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

マイクロカプセルとその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. シンジオタクチック構造を有する高分子量結晶性の1,2-ポリブタジエンの外皮でもつて水性液体充填物を包埋していることを特徴とするマイクロカプセル。

2. シンジオタクチック構造を有する高分子量結晶性の1,2-ポリブタジエンの外皮でもつて水性液体充填物を包埋する才1の工程、並びに370nm以下の波長をもつた光線をカプセル強度の目標値に応じた時間だけ照射する才2の工程とから成ることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、比較的弱い圧力で破壊するようにしたいならばそのような破壊強度を付与することが可能であるし、また反対に、これよりも更に強い圧力でなければ破壊されないようにした

いならば、そのようにも調節容易であるマイクロカプセル並びにその製造方法に関するものである。

一般にマイクロカプセルの好適な破壊強度は、例えば感圧複写紙の場合のように、ボールペンの比較的強い遠圧によつて初めて破壊されるものから、用途によつては、もつと弱い外圧でも容易に破壊できた方が都合がよい等、千差万別である。このような広範囲に亘る破壊強度を一つの製膜材料によつて充足させることは、従来知られている製膜材料をもつてしては到底達成することができず、従つて、所望する破壊強度が異なる毎にその製膜材料乃至はそのマイクロカプセル化の方法も異ならざるを得なかつた。

本発明者等はこのような不便を解消すべく、これ迄種々の研究を行つて来たが、近時、先によつて分解する分解型高分子に着目し、マイクロカプセルの製膜材料として使用できないか検討した。この結果、分解型高分子の多くは光照射によつて高分子鎖が切断し、分子量が低下し

てゴロゴロになるのに対して、シンジオタクチック構造を有する高分子量結晶性の熱可塑性樹脂である1,2-ポリブタジエンだけは、分子量が低下するのではなく、光によつて側鎖についた二重結合が横かけしてもろくなる性質を有し、従つてこれをマイクロカプセルの製膜材料として使用したならば、膜としてのシール性、気密性を損うことなく、強度換言すればモロサのみが光照射によつて適宜変えられることがわかり、遂に本発明の完成を見るに至つた。

本発明の目的は、従つて、破壊強度を強くも弱くも適宜変更できて、その変更し得る範囲が極めて広く、マイクロカプセルの強度設計が容易なマイクロカプセル並びにその製造方法を提供することにある。

本発明は二つの発明から成り、オ1の発明はシンジオタクチック構造（立体規則性構造）を有する高分子量結晶性の1,2-ポリブタジエン製の外皮でもつて水性液体充填物を包圍していることを特徴とするマイクロカプセルにある。

たことによつて、370 μ 以下の光（紫外線）による照射時間を変えるだけで硬化型劣化の発現の度合いを変え、こうして製膜破壊強度を自由に制御できる点で甚だ優れている。例えば紫外線による照射時間が5分間程度ならば指先の力ではた易くつぶせない程であるが、1時間程度照射したものでは指先で少し導せば容易にこわれるものが得られる。

上記のように370 μ 以下の光により劣化を生ずるけれども370 μ 以上の波長の光によつては劣化しないということは、本発明のマイクロカプセルを室内に放置しても決してカプセル強度に変化がなく、安定である点で実用上甚だ好都合である。またこのカプセル壁は透明性に優れているので、内包される心物質の色を外部から透視できる点でも便利である。

つぎに本発明のオ2番目の発明である製造方法について述べる。1,2-ポリブタジエンの外皮でもつて水性液体充填物を包圍するには、色々な手法が適用できる。「床法」(U.S.P.

特開昭54-104487(2)

本発明の理解を容易ならしめるために、特開昭52-43779号公報に開示された発明と対比してみる。前記の公報には主波長が230~600 μ の光照射により三次元網目構造に架橋重合し得る感光性樹脂を製膜材料として用いることが記載されているが、ここでいう「感光性樹脂」とは光エネルギーにより重合反応する感光性基を2個以上有する比較的分子量の化合物（多官能性のモノマーまたはオリゴマー）の単独またはこれと前記のような感光性基を1個有するモノマー（単官能性モノマー）との混合物に、必要に応じ開始剤、感光化剤、安定剤のような添加剤を加えた常態で液体の無溶媒組成物を意味するものであつて、光硬化後の被膜の性質を変えること、換言すればマイクロカプセルの所望する破壊強度に匹する為には、単官能性モノマーと多官能性モノマーまたはオリゴマーとの組み合わせ即ち組成を変えることにより行なわざるを得なかつた。

これに対して本発明は、叙上の如き構成とし

3328266号明細書参照）は機軸となるポリマー物質を微粉末にして粉床を用意し、心物質溶液を小さな液滴にして粉床上に滴し、心物質の溶媒をポリマーに対しても良溶媒であるものを選ぶことによつて、液滴表面に付着したポリマー粉末を溶解してカプセル壁を形成する方法であるが、このような粉床法の利用が可能である。

これとは別に、1,2-ポリブタジエンを有機溶媒に溶かした樹脂液からもカプセル化が可能である。

例えば特公昭41-2512号には水性液体充填物を低温下で冷凍して微細に粉碎することにより粉末と為し、この粉末を塔底から熱風を吹き上げる塔中に入れて流動層状に浮遊させておく間に、塔頂から上記樹脂液を噴霧して水性液体粉末表面を該樹脂液で覆い、且つ樹脂液中の溶剤は上記した熱風で揮散し、こうしてコーティングしているが、このような気中懸濁液法でもよい。

また特公昭42-13703号公報には水と混和

しない有機溶媒に溶かした製模物質溶液中にマイクロカプセルの内容物となるべき水性液を乳化分散してW/O型の一次分散液をつくり、これをさらに界面活性剤の希薄水溶液に入れて乳化分散して(W/O)/W型の二次分散液とし且つ溶媒を蒸発除去することによつて、水性液をマイクロカプセルに包みこむ方法が開示されているが、このような液中乾燥法によつても可能である。

このように、シンジオタクチック構造を有する高分子量結晶性の1,2-ポリブタジエン製の外皮でもつて水性液体充填物を包埋する工程は種々のやり方があるのであるが、何れの場合であつても、つぎに370mμ以下の紫外線をカプセル強度の目標値に届いた時間だけ照射する工程と結合させた所に才2番目の発明の特徴がある。

しかるべき光源としてはアーク灯、水銀灯、キセノンランプ等を利用して、照射時間は光源の強度、カプセル強度の目標値に届いて数分〜数時間行なわれる。照射時間が長いともろくてこわれやすいカプセルが、反対に短いと弾力に

富んだとわれにくいカプセルが得られること明証したとおりである。

要すれば1,2-ポリブタジエンの溶媒に適量の光増感剤を添加することにより光硬化型劣化を促進することである。この光増感剤としては、ベンゾフェノンとその誘導体、ベンゾイン、ジベンジール、ベンゾインエーテル、アルドール-α-ナフチルアミン、ジメチルジチオカルバゾート錯塩、1,2-ベンザントラキノン、5-ニトロアセナフテン、N-フェニルチオアクリドン等が挙げられる。これら光増感剤の添加量は目的とするカプセルの強度によつても変るが、通常は1,2-ポリブタジエンに対し0.001〜5重量%程度である。

本発明の製模材料として使用されるシンジオタクチック構造を有する高分子量結晶性の1,2-ポリブタジエン樹脂は分子量が1万以下だと製模形成能がなくなるので、1万以上とすることである。一般にこの樹脂は結晶化度の低下とともにゴムの性質が増し、反対に結晶化度の増

大とともにプラスチック的性質が増す性質をもっているが、結晶化度は5〜60%、特に10〜30%のものが溶媒に対する溶解性の点から好ましい。溶媒としてはベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、クロールベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素が挙げられる。またマイクロカプセルの内容物となるべき水性液は、実質的に1,2-ポリブタジエンの溶媒と相溶しないものであれば特に限定はなく、例えば水、アルカリ、酸、水性インキ、酒精インキ、アルコール類、グリセリン、酢酸、アミン、エステル、ケトン、エーテル、ホルムアミド類、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、乳酸エステル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、セロソルブ、カルビトール等が適用できる。このうちホルムアミド、セロソルブについては従来はそのマイクロカプセル化が容易ではなかつたものである。

本発明の方法による効果は、紫外線の照射時

間だけでマイクロカプセルの強度が如何にも調節できるという点だけではなく、溶媒の除去が容易である点でも甚だ優れている。即ちもろくてこわれ易いカプセルを得るため照射時間を長くするにつれて、1,2-ポリブタジエンは不溶化して溶媒を分離してくるので遠心分離等でも簡単に除去できる。また強いカプセルを得るため照射時間が短い場合には、溶媒の沸点以上に昇温したり、減圧を併用したり、溶媒とは良く混和するが硬化後の1,2-ポリブタジエンは膨潤させない液体を加えて溶剤を抽出したりする方法を適宜選択使用すればよいのであるが、1,2-ポリブタジエンは既に一部架橋して三次元化しているため、従来の液中乾燥法における溶媒除去のように注意深く、長時間をかけてやる必要は全くなく、かなり強い条件で行なつても差しつかえがない利点がある。

以下に実施例を挙げる。

実施例1:

粘稠な液体であるエチレングリコール40gを

超微粒子状無水シリカ〔日本アエロジル社 アエロジル-200〕16gでゲル化後、低温下で凍結粉碎して粒子を作り、この粒子を塔底から85℃の空気を吹き上げるようにした塔内に入れ、粒子が流動層状に上下動するようにさせ、一方、塔頂からは結晶化度15%、分子量12万の1,2-ポリブタジエン40gをミクロヘキサン300g中に溶解した樹脂液を噴霧し、約15分間スプレーした。

スプレー後は熱風を塔底から送り込みながら低圧水銀燈にて40分間照射した。照射終了後、コーティングされた粒子を回収したところ粒径は50~200μの範囲にあり、このカプセルは指先で強く押せばつぶれる程度の強度であつた。

実施例2

ホルムアミド50gをベンゼン80g、一液性室温硬化性シリコン樹脂（信越シリコン（株）器KE-445）5g、ベンゾフェノン0.5g、非イオン界面活性剤0.2gよりなる溶液の中に加え、ホモ

サン）のオ一次乳化液をつくつた。つぎにこのオ一次乳化液を0.1%の非イオン性界面活性剤を含む1%ゼラチン水溶液500ml中に手早く乳化分散してオ二次乳化液を得た。

オ二次乳化液の温度を20℃以下に保ちながら低圧水銀燈で6分照射と1時間照射の二種類を行なつてみた。照射後は系の温度50℃まで上昇し、減圧下におくことによりシクロヘキサンを除き、ついで分別して粒径15~25μの無色透明なマイクロカプセルを得た。

5分間照射のカプセルでは弾性に富んでいて、指先で押す程度ではこわれず、硬い面に強くこすりつけたとき始めてこわれる程度のものであつたのに対して、1時間照射のカプセルでは指先で少し押してやれば容易にこわれる程度の強度であつた。

実施例4

結晶化度25%、分子量11万の1,2-ポリブタジエン10gをトルエン90g中に溶解した溶

特開昭54-104487(4)

ジナイザーにてはげしくかきまぜ分散液とした。この分散液をアトマイザーにて細かい液滴にして結晶化度15%、分子量5万の1,2-ポリブタジエンと炭酸カルシウム（3:1、200メッシュ以下）よりなる混合粉床の上に落下させた。カプセルだけをふるい分けして集め、ついで流動床上で低圧水銀燈にて30分間照射後、80℃の温風にて乾燥し30~100メッシュのカプセルを得た。このカプセルは指先で強く押せばつぶれる程度であつた。

実施例3

結晶化度15%、分子量12万の1,2-ポリブタジエン10gをシクロヘキサン80g中に溶解した溶液に光増感剤であるベンゾインエチルエーテル0.2gを溶解した。この溶液に乳酸メチル20gと超微粒子状無水シリカ〔日本アエロジル社 アエロジル-200〕1gよりなる溶液を加えてホモジナイザーで乳化し、5~10μの粒径をもつW/O型〔W；乳酸メチル/O；シクロヘキ

液に光増感剤としてベンゾフェノン0.2gを溶解した。この溶液にエチレングリコール25gを加え、ホモジナイザーで乳化し、W/O型〔W；エチレングリコール/O；トルエン〕のオ一次乳化液をつくつた。つぎにこのオ一次乳化液を0.1%の非イオン性界面活性剤を含む1%ゼラチン水溶液600ml中に手早く乳化分散してオ二次乳化液を得た。オ二次乳化液の温度を20℃以下に保ちながら低圧水銀燈で20分照射後、スプレードライヤーにて乾燥し、粒径15~25μの無色透明なマイクロカプセルを得た。このカプセルは指先で強く押すことによりつぶすことができる程度であつた。

特許出願人 ベンテる株式会社

代理人 尾 股 行

代理人 荒 木 友 之

手続補正書(自発)

昭和53年4月6日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和53年 特許 願 第 11849 号

2. 発明の名称

マイクロカプセルとその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 東京都中央区日本橋小網町7番2号

氏名(名称) (651) ベンテック株式会社

4. 代理人 〒104

住所 東京都中央区銀座6丁目12番15号

全国燃料会館 709号室

氏名 (6704) 井理士 尾 股 行 雄 (ほか1名)

電話東京(03)543-0036番(代表)

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の
詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
 (2) 明細書が4頁が4行、が5頁が1行、が9
 行、が10行、が7頁が13行に「nm」とあ
 るを『nm』とそれぞれ補正する。

以上

特許請求の範囲

1. シンジオタクチック構造を有する高分子量結
晶性の1,2-ポリブタジエンの外皮でもつて水
性液体充填物を包囲していることを特徴とする
マイクロカプセル。
2. シンジオタクチック構造を有する高分子量結
晶性の1,2-ポリブタジエンの外皮でもつて水
性液体充填物を包囲するが1の工程、並びに
370nm以下の波長をもつた光線をカプセル強
度の目標値に応じた時間だけ照射するが2の工
程とから成ることを特徴とするマイクロカプセ
ルの製造方法。